

43.5156  
KÖZLEMÉNY  
A SZEGEDI M. KIR. HORTHY MIKLÓS TUDOMÁNYEGYETEM  
GYÓGYSZERÉSZETI INTÉZETE ÉS EGYETEMI GYÓGYSZERTÁRA  
-LABORÁTORIUMÁBÓL  
IGAZGATÓ: DÁVID LAJOS DR. E. C. NY. RK. TANÁR.

---

# A Syrupus hypophosphorusus compositus készítése és vizsgálata

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRTA:  
PINTÉR ILONA

SZEGED  
1944.



M D 5156

B 5299



SZTE Egyetemi Könyvtár



J000710190



1569/1964



A Syrupus hypophosphorosus compositus készi-  
tése és vizsgálata.

A mai hypofoszfít szirup őse a múlt század végén Fellow által előállított Syrup of hypophosphites, amely mint különlegesség rohamosan terjedt el a therápiában. Kiváló hatása miatt a legkülönbözőbb változtatásokkal, mint gyógyszer-különlegességek nagy népszerűségre tettek szert. Ehhez hasonló készítmény a magyar gyógyszerkönyvben hivatalos Syrupus hypophosphorosus compositus. A III. Magyar Gyógyszerkönyv K, Na, Ca hypophosphitet írt elő a szirup előállításánál. A IV. gyógyszerkönyv az alkatrészek közül a K és Na hypophosphitet elhagyta előíratában és ezek mennyiségének megfelelően nagyobb lett a Ca hypophosphit mennyisége. A mai therapia ugyanis a calcium-sókat részesíti előnyben. A III. gyógyszerkönyv előíratával szemben a chinin mennyisége a felére csökkent és az obvésznag festvény helyett, obvésznag-



kivonat használata lett hivatalos.

A IV. Magyar Gyógyszerkönyv előírata:

Syrupus hypophosphoreus compositus.

Old enyhe melegítéssel	
harmincöt gr calcium hypophosphitet	35.00
öt gr kristályos ferrolactátot	5.00
öt gr citronsavat	5.00
két gr kristályos manganchloridot	2.00
egy gr sósavas chinint	1.00
és ötven centigr. dextrinnel szárított obvészmag kivonatot	0.50
négyszáz gramm vízben	400.00
majd tégy az oldathoz	
ötszázötven gr cukrot /III./	550.00
s melegítsd a folyadékot enyhén tovább a cukor teljes oldódásáig. Végül egészítsd ki a szirupot forralt vízzel ezer grammra	1000.00
és szűrd meg papírosan.	

Tölts a kész szirupból megfelelő gyógy-  
szeres palackokba annyit, hogy mindegyikben 200  
gr szirup legyen.

Halvány zöldessárga, később sárga színű,  
kissé fluoreskáló, keserű és vasas ízű, gyengén



savanyu szirup. Sűrűsége: 1.30 - 1.31.

Sósavval megsavanyított oldatához /1:20/  
mercurichlorid-oldatot elegyítve, fehér csapadék  
keletkezik, mely melegítéskor megszűrkül. Ha a  
szirup 10 ccm-ét ammonia-oldattal negluposítod  
és azt 5 ccm aetherrel kirázod, majd az elkülö-  
nitett aetheres oldatból 1 ccm-t másik kémlecső-  
ben ugyanannyi chloros vízzel és néhány ammonia-  
oldattal összerázol, a vizes folyadék élénk  
smaragd zöld színt öltön.  
Világosságon tartsd.

A hypofoszfít szirupot az orvosi gyakor-  
latban hosszas betegségek után legyengült, vérsze-  
gényé vált szervezetek feljavítására használják.

Hatástani mechanizmusát tökéletesen ugy  
érthetjük meg, ha a szirup componenseinek külön-  
külön vizsgáljuk élettani hatását.

A szirup főanyaga calcium hypophosphit.  
A calcium, eltekintve attól, hogy szervezetünk-  
ben a csontrendszer és a fogak építőanyaga, rend-



kívül fontos szerepet játszik a sejtéletben. Minden szövetnedvünk tartalmaz belőle több-kevesebb mennyiséget. A szervezet állandóan őrít calciumot, tehát kétségtelen, hogy a calcium pótlásáról állandóan gondoskodni kell. Ezt a calcium mennyiséget tápanyagokkal visszük szervezetünkbe.

A hypophosphit a szervezetben phosphát-tá oxydálódik, s részben a csont és fog képzésben kap szerepet, részben pedig az agyvelő és idegállományban lévő lecithinnek alkotórésze.

A manganchloridnak kifejezett hatása van a vörösvér testek szaporodására.

A vasvegyületeket két külön csoportba kell so olnunk, a ferro és ferri vegyületek csoportjába. E két vasféleség alkalmazásuk szerint más és más.

A két vegyértékű ferrósók semleges vegyhatásuak. A fehérjék nem csapják le, éppen ezért a szervezet nyálkahártyájára könnyűen kötődnek. A gyomorból és bélből felszívódnak. A felszívódáshoz hozzájárul az is, hogy a ferróvegyületek általában li-



poidbën oldhatók.

A ferrivegyületek vizes oldatban erősen disszociálnak. Ezért határozottan savanyu vegyhatásuak. A fehérjéket lecsapják s ezért a gyomor nyálkahártyáját megtámadva, fájdalmat és emésztési zavarokat váltanak ki.

Vas hatásuknak a kiváltására csakis a szinvas, illetve ferróvegyületek alkalmasak, miután ezek felszívódásra képesek.

A sósavas chininnek a szirupban való jelenléte hatástanilag csakis azzal magyarázható, hogy a chinin u.n. protoplasma mérge. Igen alacsony concentratióban /jelen esetben 0,01 %/ elpusztítja az egysejtűeket, sőt a fermentumok működését is gátolni tudja. Ezzel a gyomorban nem kívánt rothadást és bomlást is megszünteti. Valószínűleg helyben izgató, de még inkább keserű ízével magyarázható a chinin só u.n. amarum hatása, mely alatt a gyomor nyálkahártyájára kifejtett gyenge izgató hatást és az ebből következő fokozott emésztőnedv elválasztását értjük.



Az ebvésmag kivonat főhatóanyaga a strychnin. Kis adagokban, részben keserű voltával, a gyomor és bélmozgást, sőt azok secretiója elválasztását fokozza.

A szirupnak gyógyszerkönyvünk által előírt készítési módja nem szerencsés.

Kémiai szempontból nézve a komponenseket, ugyanis azt látjuk, hogy a ferró alkatrész, ami igen fontos szerepet játszik a szirup hatástanában, igen könnyen oxidálódik ferrivé, ez pedig, mint láttuk nem kívánt hatást fejt ki a szervezetben. Ezt az oxidációt gátolja egyrészt a Ca hypophosphit, mint erőlyes reducáló szer, másrészt a citromsav által invertált disacharidból keletkező szintén redukáló hatású glycase és fructose.

Tapasztalat szerint mégis végbe megy a ferró oxidációja ferrivé. Ennek az a magyarázata, hogy a Ca hypophosphit csak erősen savanyu közegben fejt ki redukáló hatást, más pedig a szirup csak a citromsav savanyuságával bír, ez mint gyen-



ge organikus sav, nem képes az erősebb ásványi savat a hypophosphoros savat felszabadítani. Erősebben savanyu közegben a hypophosphoros sav állás közben bomlana:  $2 \text{H}_3 \text{PO}_2 = \text{PH}_3 + \text{H}_3 \text{PO}_4$

Az erősen savanyu oldat viszont nem lenne használható gyógyszerként.

A szirup P H-ja 4 körül van, tehát igen gyengén savanyu, ugy a monosacharidek redukáló hatása nem t eljesen érvényesül, mert azok viszont csak lugos közegben fejtik ki teljes mértékben redukáló hatásukat. A lugos közeg szintén kerülendő, mert egyrészt a  $\text{Fe}^{++}$  és  $\text{Mn}^{++}$  ionokat válagztanánk le hydroxyd csapadék alakjában, másrészt pedig a sósavas chinin sóiból, illetve az extr. strychniből az alkaloid sókból a szabad bázisokat kicsapná.

Ezeket figyelenbe véve, feladaton első célja az volt, hogy a gyógyszerkönyvben előírt készítés fogyatékokosságait kiküszöböljem.

A ferrum lacticum, a készítmény jósága és eltarthatósága szempontjából a legfontosabb



alkatrész; a többi ugyanis a calc. hypophosphit, mangan, chinin és az extr. strychni oxydatióval szemben, sem készítéskor, sem az eltartáskor nem érzékenyek. A ferró lactát ezzel szemben már in substantia oxydálódik, s szirupban, azaz vizes oldatban még rohamosabban. Ezt a folyamatot a jelenlévő redukáló anyagok, világosság, citromsav, hypophosphit, monosacharid, legfeljebb lassíthatják, de meg nem akadályozzák. Ennélfogva a szirup állás közben lassacska megbarnul. Pelveszi a ferri lón jellegzetes barna színét.

Két dologra kell tehát különös figyelemmel lennünk:

I. Megakadályozni, hogy már eleve oxydált vas /ferri lactat/ kerüljön a készítménybe.

II. Megakadályozni a vaslactátnak a szirupban állása közben való oxydálását.

I. A ferrolactat rendszerint finoman porított alakban kerül a gyógyszerárba. Természetes, hogy a laza porrészecskék között lévő oxigén hatására oxydálódik a készítmény, különösen az üveg belső, azaz fénytől már nem ért részében, és pedig annál gyorsabban, minél nagyobb felülettel érintkezik oxigénnel, vagyis minél finomabb eloszlású a



por. A finoman porított ferró lactát tehát - ha-  
csak nem teljesen frissen kapjuk, mindig többé-  
kevésbé oxydálódott. Ezért ennek használatát le-  
hetőleg körültekintően kell. A kristályos ferró lac-  
tát erősen egymáshoz tapadt kőkristályok tömege  
és kemény, tömör, alig porozus kristályköteg.  
Itt az egyes darabok felületén mehet csak végső  
oxydatio, de a készítmény tömegéhez viszonyít-  
va elhanyagolható mértékben. Jobb minőségű ké-  
szítményhez jutunk, ha a szirup készítéséhez  
kristályból frissen porított ferró lactátot hasz-  
nálunk, mint ahogyan azt a gyógyszerkönyv is elő-  
írja. Megfigyelésem szerint a kristályból frissen  
porított ferró lactát-sókkal világosabb színű, te-  
hát jobb minőségű.

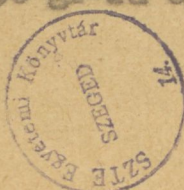
II. Célunk az, hogy a beteg mindenkor  
teljes hatás értékű gyógyszerhez jusson. Tehát  
a szirupnak eltarthatósága, állás közben is meg kell  
tartania jóságát. Miután a szirup állás közben  
elkorcsultatlenül bomlik, igyekezzük oda  
kell irányulnia, hogy a ferró lactátnak ne legyen  
ideje oxydálódni. Ezt csak úgy érhetjük el, ha



1./ csak olyan kis mennyiségű szirupot készítünk, ami gyorsan elfogy.

2./ Bármely mennyiségű szirupot készítünk, de a ferrólactátot kihagyjuk belőle, s csak használatkor adjuk hozzá. Ebben az esetben bámeddig is áll a szirup, ferró lactát nélkül nem változik.

Gyakorlatban a következőképpen jártam el: nem lévén jelen oxydatio iránt érzékeny alkatrészs, bátran használtam magasabb hőmérsékletet a készítésnél. Előbb a legnehezebben oldódó alkatrészeket, a calc. hypophosphitet és citromsavat oldottam fel teljesen melegítéssel, majd hozzáadtam a cukrot és pár perces forralással derítettem. A részben lehűlt sziruphoz adtam a chinint, a mangánt és az extr.strychnit. /Forralással egyfelől több reducáló monosacharid keletkezik a citromsav hatására, másfelől a cukorból eredő tisztátalanosságok, főleg ultramarin, könnyebben elkülönülnek a habbal és továbbbithatók el szűréssel./ A szirupot kiegészítettem ügyelve arra, hogy a ferrólactát súlyát 5 0/00-et leszámítsam, tehát 10 kg szirup készítésekor 9950 gr-ra egészítettem ki.





Ez a "Syrup hypophosphoreus comp. sine ferro" halványsárga színű, tetszőleges ádalg, akár sötét helyen is is raktározható. A ferró lactátot esetenként a gyógyszer tárr forgalmától függően, gyorsan elfogyó mennyiséghez adtam. 1/2 - 1 kg sziruphoz 5 0/00 kristályos ferró lactátot finoman elporítottam, kevés sziruppal egyeletesen átnedvesítettem s quantitative a szirup többi részéhez mostam. Az üveget néhányszor felrázogatva, a ferró lactát 24 órán belül tökéletesen feloldódott.



Minőleges vizsgálat.

Ca alkatrész kimutatása.

2 ccm szirup és ugyanannyi víz elegyét, híg ecetsavval megsavanyítottam, kaliumoxalat-oldattal fehér csapadékot, calciumoxalatot kaptam.



A III. Magyar Gyógyszerkönyv a Ca ion kimutatására ammoniumoxalat oldatot, a IV. Magyar Gyógyszerkönyv pedig a kaliumoxalat használatát írja elő. Utóbbinak az az előnye, hogy hidegvízben könnyebben és jobban oldódik, mint az ammoniumoxalat.

Hypophosphit alkatrész kimutatása.

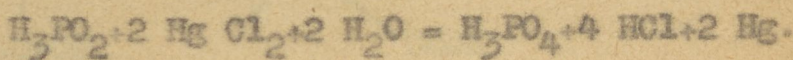
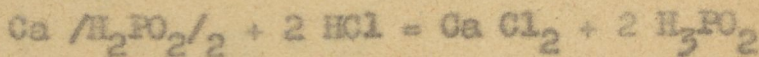
1./ A hypophosphit kimutatása redukáló tulajdonságán alapszik. 2 ccm szirupot ammoniás ezüstnitrát oldattal felforraltam, fém-ezüst csapadék vált ki, miközben a hypophosphit phospháttá oxidálódott.

Ammoniás ezüstnitrát készítése: ezüstnitrát oldatához kevés ammon.hydroxydot adtam, barnás-fekete ezüst-oxid csapadék vált ki, mely a fölös ammoniában szintelenül, könnyen oldódott.



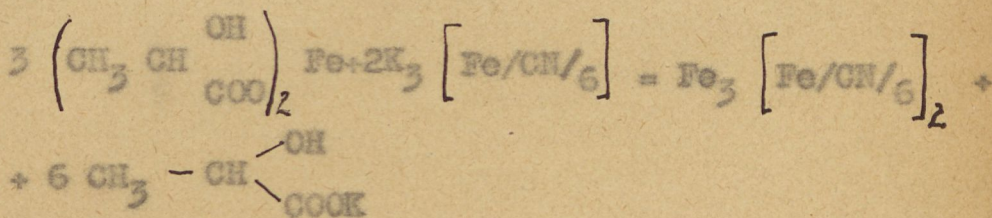
2./ A hypophosphit kimutatására felhasználtam a calc.hypophosphit és mercurichlorid között végbemenő quantitativ reakciót is. Ezzel a reductióval határozatja meg a IV. Magyar Gyógyszerkönyv a sublimát hengerke fémhigany tartalmát.

2-3 ccm sziruphoz mercurichlorid oldatot adtam és kb. 5 ccm tömény sósavat, fehér csapadék keletkezett; enyhén melegítve a reakciós elegyet, az megszükkült a kiváló fémhiganytól.



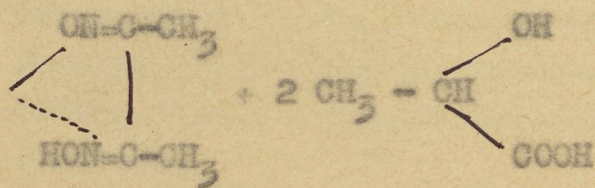
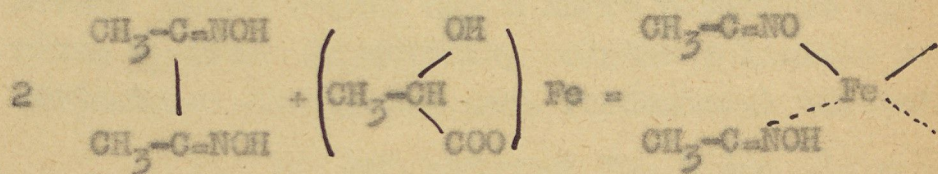
### Forró alkatrészek kimutatása.

1./ 2-3 ccm sziruphoz vörös vérlúgó oldatot adtam. Turnbull vagy párisi kék csapadék, forró-forricyanid keletkezett.

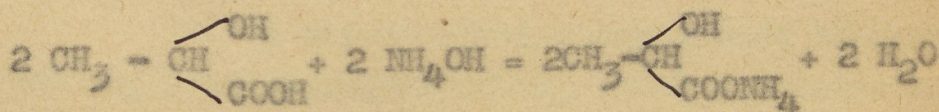




2./ Igen érzékeny reakciója a ferró lónak dimethylglyoximmal ammoniás közegben, sötét biborvörös csapadékot, ferró-dimethylglyoxim komplexet kaptam.



az ammon. hydroxyd a felszabaduló tejsavat köti meg.

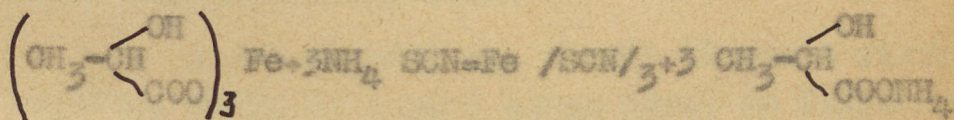




# Ferri szennyezés kimutatása.

Ha a szirup sokáig áll sötét helyen és levegő jutott hozzá, úgy a ferró alkatrész egy része ferrivé oxydálódik, melynek jelenléte nem kívánatos. Kimutatása amm. rhodaniddal történik.

1./ Pár ccm szirupot kb. 5 ccm hig vasmentes salétromsavval megsavanyítottam, s hozzáadtam kevés amm. rhodanid-oldatot. A ferri szennyezéstől függően, rózsaszintől a bíborvörös színig kaptam színreactiót. Ezt a ferrirhodanid idézi elő.



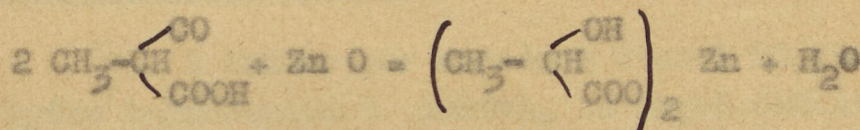
2./ A szirup ferri szennyezését kimutattam még 5-sulfosalicylsavval, ezzel a ferri-alkatrész viola színeződést adott. Igen érzékeny reakció.



# Tejsav alkatrészek kimutatása.

A vizsgálat azon az elven alapszik, hogy az erősebb sav a gyengébb savat felszabadítja sókötéséből. Ha a sziruphoz erős savat, tehát tömény kénsavat adunk, úgy felszabadul a tejsav, amely aetherrel kizárva abban oldódik, míg a többi alkatrész nem. 3-4 ccm sziruphoz adtam 3 ccm tömény kénsavat. A reakció elegyet összeréztam egy kis választótölcsérben, majd 5 ccm aetherrel való rázogatóssal a tejsavat kioldottam. Összerázás és állás után az aetheres részt különválasztottam. Az aethert elpárologtatva a maradékot tejsavra vizsgáltam.

1./ A maradék egy részét tízszeri vízzel hígítva, fölös Zn O port adtam hozzá és felforraltam



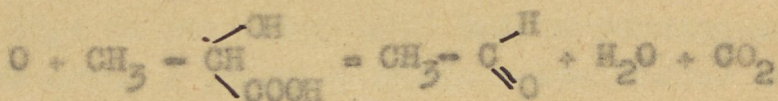
Zinklactát keletkezett, mely forróvízben oldódik. A fölös ZnO-tól csapadékos folyadékot megszürttem még forróra, kihűléskor fehér zinklactát kristályos





csapadék válik ki, vagy fehér zavarodás lép fel.

2./ Néhány ccm n/10 kal.hypomanganát oldathoz adtam az előbb írt próbából, majd az elegyet óvatosan melegítettem meg s jellemző acet-aldehyd szag volt érezhető.



3./ A tejsav minimális nyomait is kimutattam a következő igen érzékeny reactioval /Ekkert L./. Igen hig tejsav-oldat pár cseppje tömény kénsavval elegyítve és késhegynyi o-dikybenzollal  $\text{C}_6\text{H}_4 / \text{OH} /_2$  / melegítve, élénk vörös színt ad.

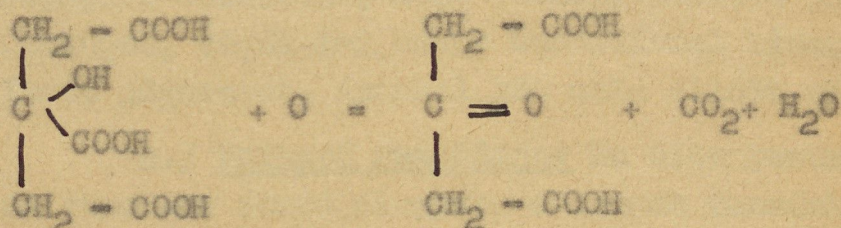
#### Citromsav kimutatása.

A szirup pár ccm-ének vízzel hígított elegybe lakmuspapírt mártva, az megváltozik, tehát a szirup savi kémhatású. Hogy a savi kémhatást citromsav idézi elő, azt u.n. Denigées próbával bizonyítjuk.

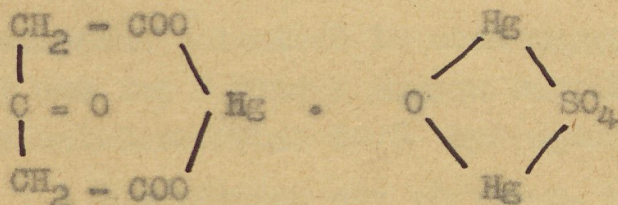


A hypophosphit zavaró jelenlétét úgy küszöböltem ki, hogy 4-5 ccm szirupból híg kénsav jelenlétében sublinát oldattal a hypophosphátot lecsaptam és a csapadékos folyadékot szűtem.

A szüredékhez pár ccm Denigées reagenst /Hg SO<sub>4</sub>/ és pár csepp n/10 kalium permanganát oldatot adva, a piros oldatban melegítéskor fehér csapadék keletkezett. A permanganát a citromsavat oxydálja acetondicarbon-savvá.



A melegítéskor kivált csapadék az acetondicarbon-sav mercuri sója és bázisos mercurisulfát összetétele.





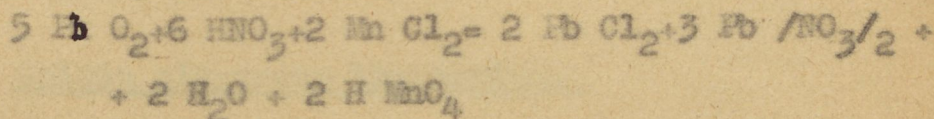
Mangano alkat. ész. kimutatása.

Feigl-féle benzidin reactioval a mangan kimutatása igen érzékeny. A benzidin  $/H_2N-\text{C}_6H_4-\text{C}_6H_4-NH_2/$  mangano ionnal alkali lúgos közegben kékszinű csapadékot, u.n. benzidinkéket ad.

E reactiot Dávid proff. módosításával a következőképpen végeztem:

1./ Egy-két csepp sziruppal egy szeletke szűrőpapírt átitattam, majd rácseppentettem 5 cm nátronlúgot, végül 1-2 csepp benzidinnel hidegen telített jégecetet. Azonnal kék szín állott elő.

2./ Volhard reactioja: Ha ólom peroxyd és salétromsav forró elegybe szirupot teszünk, permanganát keletkezik.



Az ólomoxgydban jelenlévő 10 atom oxygénből, az egyenlet sze. int 8 atom a mangan vegyület, 2 atom pedig a salétromsavban lévő hydrogént oxydálja.

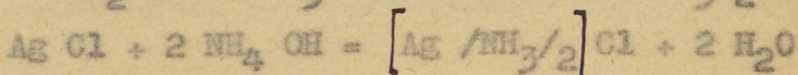
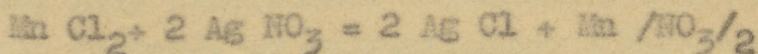
A vizsgálatot úgy végeztem, hogy kevés ólomperoxdydot 3 ccm tömény salétromsavval elegyi-



tettem, jól összeráztam és óvatosan felmelegítettem. Miután a csapadék leülepedett, az elegyhez 1 ccm szirupot csepegtettem, a folyadék megtisztult és azonnal vörös szín állt elő.

#### Chlorid alkatrész kimutatása.

1 ccm szirupot vízzel felhígítottam s az elegyet híg salétromsavval megsavanyítva, ezüst-nitráttal fehér csapadék, ezüstchlorid keletkezett, mely ammon.hydroxydban szintelenül, könnyen oldódott ezüst ammoniumchloriddá, híg salétromsavval megsavanyítva ismét kivált.



#### Chinin alkatrész kimutatása.

A szirup kénsavval hígított próbája fluoreszkál. A szirup 10 ccm-ét ammonia-oldattal megfogositottam és azt 5 ccm aetherrel kiráztam, majd az elkülönített aetheres oldatból 1 ccm-t másik kémlecsőben ugyanannyi chlórsvízzel és néhány



csepp ammonia oldattal összeráztam, smaragdzöld szín állott elő. /Falleochin reakció/.

Extr. Strychni kimutatása.

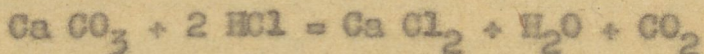
10 ccm szirupot rázogattam 4 ccm aetherrel, majd a tiszta aetheres részt átöntöttem egy porcellán csészébe, s az aethert vízfürdőn elűztem. A maradékhoz adtam 2-3 csepp hig kénsavat /2 csepp 5 x normál kénsav + 1 ccm víz/ s kis léggel óvatosan szárazra párologtattam; a maradék halványvöröses színt öltött, főképpen a csésze oldalán, mely szín vízzel megnedvesítve, eltűnt. /Loganin reakció, az extr.strychni jelenlétét igazolja/.



Alkatrészek quantitativ meghatározása.

Ca meghatározása  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -al való lecsapással.

Ca ion oldatához fölös mennyiségű  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldatot adok  $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--} = \text{CaCO}_3$  calcium carbonat, fehér csapadékot kapunk, ezt szűrőpapírra vesszük, s háromszor 3 ccm vízzel, utána 50 % alkohollal kimoszuk. Ezután a csapadékot fölös, ismert titerű sósavban oldjuk



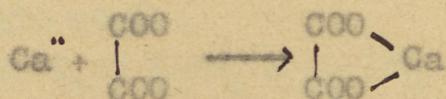
és a sósav feleslegét ismert titerű NaOH-al visszaitráljuk, methyloorange indikátor jelenlétében. Szokás a Ca ionhoz ismert titerű  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ot adni és a szóda feleslegét - a  $\text{CaCO}_3$  csapadék leválása után - titrálni meg HCl-al.

Calcium meghatározása ammon. oxaláttal való lecsapással oxáldimetilukusan.

Ismeretes a  $\text{Ca}^{++}$  és oxalationok között végbenemő quan-



titativ reactio.

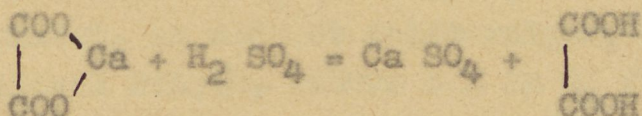


a csapadék ecetsavban oldhatatlan.

Kétféleképpen járhatunk el: a Ca iont oxalattal lecsapjuk s a csapadékot mosás után kénsavban oldva melegen 0,1 n K Mn O<sub>4</sub>-al titráljuk.

Vagy a Ca ionhoz fölös 0,1 n ammon oxalat oldatot adunk, a calcium oxalatot leszűrjük és a szüredékben lévő fölös oxalatot titráljuk 0,1 n K Mn O<sub>4</sub>-al.

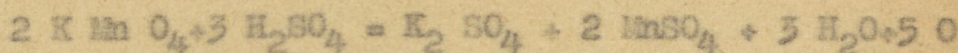
Az első esetben a Ca oxalatot szűrőre gyűjtjük, alkoholos vízzel mossuk, majd megszárítjuk és kénsavban oldjuk,



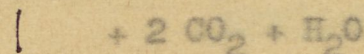
oxalsav szabadul fel. Az oxalatot 80°C-ra felmelegítjük és melegen titráljuk 0,1 n K Mn O<sub>4</sub>-al. Az oxalsav szétesik vízre és CO<sub>2</sub>-ra, mialatt a K Mn O<sub>4</sub> -elszintelenedik. A K Mn O<sub>4</sub> fölös cseppje



gyenge rózsaszínnel jelzi az oxydatio, vagyis a reactio végét.



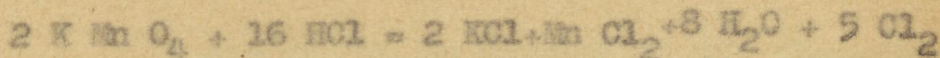
COOH



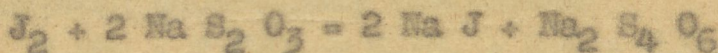
COOH

### H<sub>2</sub> PO<sub>2</sub> meghatározás oxydimetrikusan.

A hypophosphit oldatot savanyu közegben a permanganat lassan oxydálja. Neutrális v. lúgos közegben gyorsabban.  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2 + 4 \text{ O} = \text{Ca} \text{ H}_4 / \text{PO}_4 / 2$   
Félös 0.1 n K Mn O<sub>4</sub>-al elegyítjük a mérendő hypophosphitot, az oldatot felfo raljuk, az oxydatio elteltével hűtjük, szűrve a K Mn O<sub>4</sub> feleslegéhez HCl-at adunk és 1 gr KI-ot, s a felszabadult jódot thyosulfáttal mérjük.



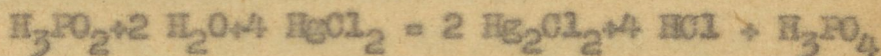
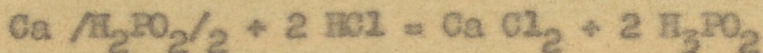




H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>3</sup> meghatározás Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-on keresztül

gravimetrikan.

5 gr Hg Cl<sub>2</sub>-ot 50 ccm melegvízben oldunk és 5 ccm 2 n. HCl-at adunk hozzá. Ez oldathoz csep-penként adunk a meghatározandó hypophosphit oldat-ból /kb. 0.2 gr-nyit/. Két napig sötétben állani hagyjuk, ezalatt a reductio végbe megy. Utána pár óráig 50°C-ra felmelegítjük az oldatot, s forrón szűrjük. A Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> csapadékot híg HCl-al mossuk s 105°C-on szárítva, mérjük.



Hypophosphit meghatározás foszfát alak-

ban gravimetrikan.

2 ccm szirup és ugyanannyi víz elegyéhez 5 ccm tömény HNO<sub>3</sub>-at adunk. A reakciós oldatot kis



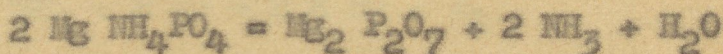
térfogatra bepároljuk, vízfürdőn.



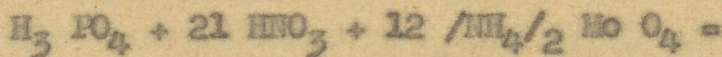
a salétromsav oxydálja a hypophosphitt foszforsavvá. A fölös salétromsav elpárolgása után a folyadékhoz Mg mixturát adunk.



A csapadékot szűrjük s a  $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$ -ot pyrophospháttá kiizsitva mérjük.



Ha a  $\text{PO}_4$ -ot tartalmazó oldatot salétromsavval megsavanyítjuk és fölöslegben adunk hozzá sok ammonium molybdát oldatot, már hidegen is, de melegítve még gyorsabban kanárisárga színű kristályos csapadék válik le, mint ammoniumphosphat-dodeka-anhydro-molybdát.

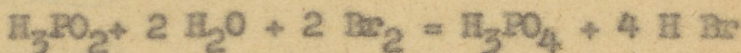


A reactio rendkívül érzékeny, s aránylag kis foszfát mennyiséget is gravimetrikusan jól mérhetünk, mivel a csapadék mol.súlya rendkívül nagy.

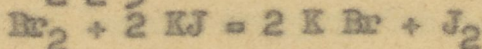


H<sub>2</sub> PO<sub>2</sub> oxydatioja brommal.

A hypophosphitok savanyu oldatban brommal oxydálhatók. A savanyu hypophosphit oldathoz fölös bromot adunk:

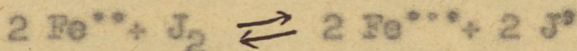


és egy óra múlva a fölös bromot KJ jelenlétében 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-al jodometrikusan visszamérjük



Ferro oxydatioja jod oldattal ferrivé.

Ferro oldathoz adunk 5 ccm 4 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-at és 0.5 gr. NaHCO<sub>3</sub>-ot, amelyből a felszabaduló CO<sub>2</sub> gáz megakadályozza a ferro spontán oxydatioját. Ezután az oldatban 5 gr Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-ot oldunk fel. Az oldathoz hozzáadunk bürettából fölös 0,1 n jodoldatot

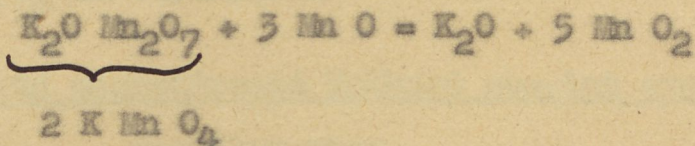


A jod fölöslegét 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-al mérjük vissza, keményítő indikátor jelenlétében.



Mangan meghatározások.

Mangan meghatározás Volhard és Wolf szerint



Gyengén savanyu mangano oldatot felmelegítünk és lassan cseppenként adunk hozzá  $\text{K MnO}_4$  oldatot, minden csepp után sötét sűrű csapadék: mangánössav  $\text{H}_2\text{Mn O}_3$  válik ki.

Redukáljuk tehát a fölös permanganátot, sósavval főzve mangano sóval és a fölös permanganátot  $\text{KJ}$ . hozzáadása után  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -al visszatitráljuk keményítő indikátor mellett.

W.Hampe módszere.

Mangano söt salétromsavval és kaliumkloráttal melegén oxydálunk addig, míg az egész mangan  $\text{Mn O}_2$ -á oxydálódik.



A  $\text{Mn O}_2$ -ot fölös mennyiségű ismert titerű savanyu ferrosulfát oldatban feloldjuk. A ferrosulfátnak

Mn  $O_2$ -al aequivalens része oxydálódik ferrivé;  
a fölös el nem használt ferrosulfátot 0,1 n  
K Mn  $O_4$ -al oxydáljuk.

Chlorid meghatározás Volhard szerint argonto-  
metrikus uton.

Chlor ion ezüst ionnal fehér turós csa-  
padékot ad. A chlorid oldathoz hig  $HNO_3$ -al megsa-  
vanyított közegben fölös 0,1 n Ag  $NO_3$  oldatot a-  
dunk, a reactio elegyet kis ideig hevítjük, mi-  
kor is az AgCl csapadék összetömörülve kiválik.  
A csapadékos folyadékot szűrjük s a szüredékben  
az ezüst ion fölöslegét 0,1 n  $NH_4SCN$ -al Fe  $/NO_3/3$   
indikátor mellett vörös színig titráljuk.

A szirup legfontosabb alkotórésze a Calc.  
hypophosphit, aminek quantitativ mérése már csak  
azért is indokolt, mert a mai nehéz anyagbeszer-  
zések mellett a Calc.hypophosphit mennyiségét  
csökkenteni kellett. A többi alkatrész kis mennyi-  
ségben fordul elő a szirupban, úgy hogy csökkenté-



so, illetve kihagyása nem jelent nagy anyagkiesztést.

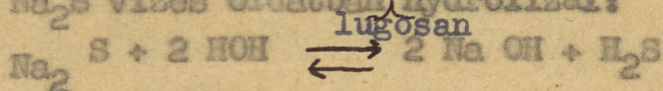
Az előbb ismertetett meghatározások közül a következőket használtam fel vizsgálataimnál.

### Calcium hypophosphit meghatározás carbonát alakjában

A  $\text{Ca}^{++}$  ion  $\text{CO}_3^{--}$  ionnal oldhatatlan  $\text{Ca CO}_3$  csapadékot okoz:  $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--} = \text{Ca CO}_3$ . Kérdés, hogy ez a reactio, hogy vihető keresztül a szirupban. Ha a szirupban lévő Ca-t fölös  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ -al csapjuk le, úgy a szirupban lévő ferro vas és mangan ionok is leválnak, mint carbonátok:



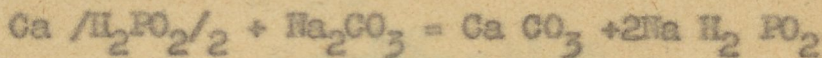
Először tehát a ferro és mangan alkotórészeket kell eltávolítanunk a szirupból. Ez sikerül  $\text{Na}_2 \text{S}$  fölöslegének hozzáadásával.  $\text{Fe}^{++} + \text{S}^{--} = \text{Fe S}$   $\text{Mn}^{++} + \text{S}^{--} = \text{Mn S}$   
 Ugy a vas, mint a mangan sulfid alakban leválnak quantitative, viszont mint ismeretes a  $\text{Ca S}$  oldódik. A  $\text{Na}_2 \text{S}$  vizes oldatban hydrolyzál:



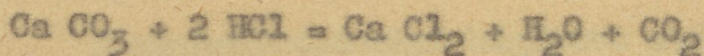


A natr.hydroxyd a chinint és az extr.strychniből a strychnin és brucin bázisokat is kicsapja, amelyek leválnak a fent említett sulfidokkal, s mint bázisok savat nem fognak megkötni. A csapadékos folyadékot szűrjük, s kevés vízzel párszor átmosuk.

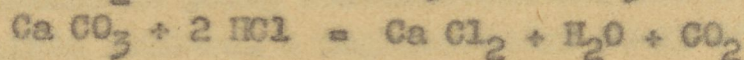
A szüredék Fe, Mn és alkaloid bázis mentes lesz. A főlös  $\text{Na}_2\text{S}$ -től lugos szüredékhez főlös  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldatot adunk.



fehér calcium carbonat csapadék válik ki, ezt 3x3 cm vízzel, majd kevés alkohollal kimossuk. A szűrőpapíron lévő  $\text{Ca CO}_3$ -ot főlös 0,1 n HCl-ban oldjuk.



A szüredékhez 2 csepp methylorange indikátort adunk és 0,1 n Na OH-al változatlan maradt HCl-at visszacitráljuk. A 0,1 n HCl és 0,1 n Na OH térfogatainak különbsége adja a  $\text{CO}_3$  feloldásához szükséges HCl mennyiségét. Reactio egyenletek:





1 mol $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2/2$	1 mol $\text{Ca} \text{CO}_3$	2 mol $\text{HCl}$
170.1 gr	100.09 gr	2 l.n.HCl
85.05 gr	50.045 gr	1 l.n.HCl
0.008505 gr	0.0050045 gr	1 ccm 0,1 HCl

Tehát 1 ccm 0,1 HCl old fel 0,0050045 gr  $\text{Ca} \text{CO}_3$ -ot,  
ami viszont megfelel 0.008505 gr  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2/2$ -nak.

A szirup calcium hypophosphit tartalma

3.5 %.

8.505 gr  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2/2$  : 1000 ccm 0,1 n HCl = 0.35:X cc

$$X = \frac{350}{8.505} = 41.15$$

10 gr szirupban lévő 0.35 gr  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2/2$  -nak meg-  
felel 41.15 ccm 0,1 n HCl.

A meghatározásokat hígított sziruppal vé-  
geztet, ezáltal kis mennyiségeket vitten vizsgálat  
alá s a kontrol is jóval megbízhatóbb volt, mintha  
a méréseket hígítatlan sziruppal végeztet volna.

100 gr szirupot lemerőten egy hengerpothár-  
ba, s azt quantitative átmosztan egy 1 literes mérő-  
lombikba és jelig feltöltötten destillált vízzel.  
Hígítás 1:10-re. A meghatározást 50-25-10 ccm hi-  
gítással végeztet.



A vizsgálatra a következő oldatokat készítettem:

2 %-es  $\text{Na}_2\text{S}$  oldat /2 gr  $\text{Na}_2\text{S} \longrightarrow 100 \text{ cm}^3 \text{ viz/}$

0,1 n  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldat /71 gr  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ad } 1000 \text{ cm}^3 \text{ viz}$

0,1 n  $\text{HCl}$ .

0,1 n  $\text{Na OH}$ .

#### A vizsgálat kivitele:

Az 1:10-re hígított szirupból kipipettáztam 50  $\text{cm}^3$ -t egy 200  $\text{cm}$ -es főzőpohárba, s adtam hozzá 10  $\text{cm}$   $\text{Na}_2\text{S}$  oldatot. A csapadékos folyadékot szűrőpapíron megsűrtem, a szűrőpapírt 3 x 3  $\text{cm}$  vízzel átmostam. A szűredékhez 10  $\text{cm}$  n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldatot gyengén melegítettem s a csapadék leválása után melegen megsűrtem quantitative.

A szűrőpapíron lévő  $\text{Ca CO}_3$ -ot 3x3  $\text{cm}$  vízzel, majd kevés alkohollal kimostam. Ezután 30  $\text{cm}$  0,1 n  $\text{HCl}$ -at pipettáztam a csapadéokra, s miután az feloldódott, quantitative belemostam egy 200  $\text{cm}$ -es titráló lombikba úgy, hogy a szűredék kb. 60  $\text{cm}$  volt. Az el nem használt  $\text{HCl}$ -at 2 csepp methylorange indikátor mellett 0,1 n  $\text{NaOH}$ -al tit-



ráltam narancs színig.

Számítás:  $a =$  fölös  $0,1\text{ n HCl ccm}$

$b =$  titrálásnál elfogyott  $0,10\text{ n NaOH } \alpha$

$a - b = \text{Ca CO}_3$  oldására elhasznált  $0,1\text{ n HCl cc}$

$f. \text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2 = 0,008505$

$a - b \cdot f \text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2 \cdot 20 = \%$

Amikor 50 ccm szirupot vizegáltam 20, ha 25 ccm-t  
40, ha 10 ccm-t 100-al szoroztam.

Eredményeimet az I.sz. táblázat tünteti  
fel.



I.sz. táblázat.

Bemért 1:10 híg. szir. ccm.	Bemért szir. gr	számlí- tott 0.1 n. HCl ccm	számlított Ca hypo- phosph. gr.	Talált 0.1 n. HCl ccm.	Talált Ca hy- phosph- init gr	Talált % szá- mlított %	Tulónos. talált es szá- mlított %
50	5.00	20.57	20.4 0.1750	20.4 20.6 20.8	0.1752	3.504	0.004
25	2.50	10.29	0.0875	10.35 10.40 10.35	0.0881	3.52	0.020
10	1.00	4.12	0.0350	4.20 4.20 4.00	0.3512	3.512	0.012

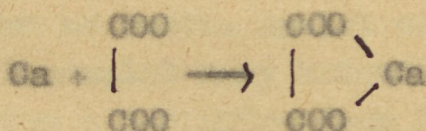


Mint a táblázat is mutatja, a számított és talált  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  százalékok közötti differencia maximálisan 0.02, ami elenyészően csekély. Tehát gyakorlatilag a módszer használható. 2 óra alatt több párhuzamos mérést elvégezhetünk.

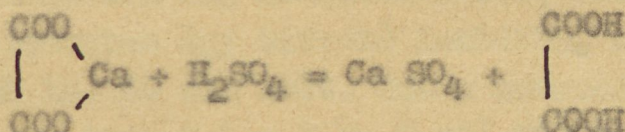
A calcium hypophosphit meghatározása oxalat alakjában.

A meghatározáshoz a következő eljárást alkalmaztam.

A Ca ion és oxalat ion ecetsavban oldhatatlan calciumoxalat csapadékot ad:

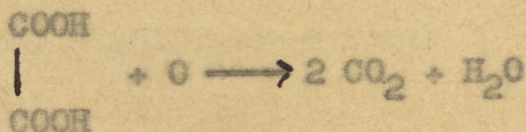


Ezt a calciumoxalatot leszűröm és kénsavban oldom.



Az oxalsavat pedig 0.1 n  $\text{KMnO}_4$ -al titrálok melege

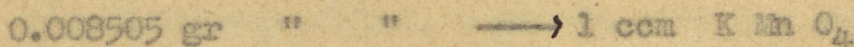
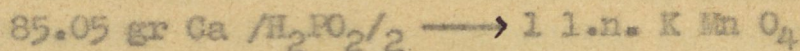
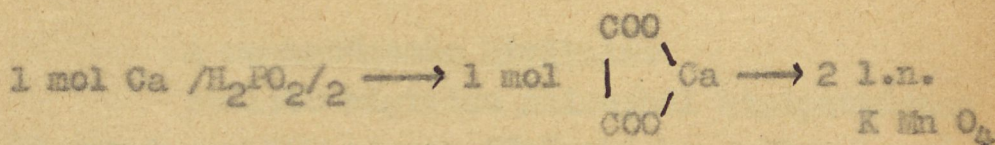




Itt is fellép a ferro és mangano ionok zavaró jelenléte, ferro, illetve mangano-oxalat csapadék válik ki. Ezért a  $\text{Fe}^{++}$  és  $\text{Mn}^{++}$  ionokat úgy, mint az előbbi meghatározásánál  $\text{Na}_2\text{S}$ -al lecsaptam,  $\text{FeS}$  illetve  $\text{MnS}$  alakjában, ugyanekkor természetesen - mint láttuk - szabad alkaloid bázisok is kiváltak. A csapadékos folyadékot szűrtem.

Ezután a  $\text{Na}_2\text{S}$ -től gyengén lúgos folyadékot hig ecetsavval enyhén megsavanyítottam és felforraltam. A forró oldathoz cseppenként adagoltam az ammon. oxalat oldatot, így a keletkező calciumoxalat nagy kristályokban vált ki. Molegen szűrtem s a szűrőpapíron lévő calciumoxalatot 3x50 %-os hig alkohollal mostam és megszárazítottam. A calciumoxalatra hig kénsavat öntve, azt quantitative belemostam egy titráló lombikba, úgy, hogy a szüredék kb. 60 ccm volt. Ezt a szüredéket  $80^\circ\text{C}$ -ra felmelegítve 0,1 n  $\text{KMnO}_4$ -al rózsaszínig titráltam.





Tehát a calcium hypophosphitnak 0.008505 gr a factora, ez felel meg 1 ccm 0.1 n K Mn O<sub>4</sub>-nak.

A szirup, mint láttuk 3.5 % Ca /H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>/2<sup>-</sup>ot tartalmaz. Tehát ugyanazok a számítási adatok itt is, mint az előbbi módszernél. Itt is, mint az előbbi mérési eredmények összehasonlítása és könnyebb kezelhetősége végett az 1:10 hígítási szirupot használtam fel ugyancsak 50, 25 és 10 ccm-eket véve a vizsgálathoz.

A mérésekhez a következő oldatokat készítettem:

2 %-os Na<sub>2</sub> S oldat,

50 %-os hig alcohol

40 %-os ammon.oxalatoldat /4 gr krist.ammon.oxa<sup>-</sup>lat → 100 gr viz/

0.1 n K Mn O<sub>4</sub> oldat,

10 %-os kénsav,

10 %-os ecetsav.



A meghatározás kivitele:

Az 1:10 hígítási szirupból kipipettáztam 50 ccm-t egy 200 ccm-es főzőpohárba, adtam hozzá 10 ccm  $\text{Na}_2\text{S}$  oldatot, a csapadékos folyadékot szűrőpapíron megsűrtem, a szűrőpapírt 3x3 ccm vízzel átmostam. A szűredéket most 10 ccm 10 %-os ecetsavval megsavanyítva felforraltam, addig forraltam, míg a  $\text{Na}_2\text{S}$  és ecetsav egymáshatásából keletkezett  $\text{H}_2\text{S}$  gáz már nem fejlődött, illetve azt forralással kiűztem. /Magneziumacetát papírt tartva a gőzök fölé, a papír ne barnuljon meg a keletkező  $\text{Pb S}$ -től./ -- A forró oldathoz pipettával cseppeként adtam 15 ccm 4 %-os ammoniumoxalat-oldatot. A keletkezett calciumoxalat csapadékot szűrőre gyűjtöttem és 50 %-os hig alkoholal jól átmostam /az alkohol még jobban csökkenti a Ca oxalat anyagis minimális oldhatóságát/. A csapadék könnyen szárad. A calciumoxalat csapadékot 3x10 ccm 10 %-os kénsavval feloldottam, s benőztem egy titráló lombikba és utána a szűrőpapírt 3x3 ccm vízzel átmostam. A calciumoxalat oldatot felmelegítettem 80 °C-ra és 0,1 n  $\text{K Mn O}_4$ -al rózsaszínig titráltam.



Vigyázza, hogy az oldat előírt hőmérsékletű legyen /máskülönben a  $\text{K Mn O}_4$  az oxalatsavat csak lassan oxidálná./

Számítás:  $a = 0.1 \text{ n K Mn O}_4 \text{ cm}$

$f = \text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2 = 0.008505 \text{ gr}$

$a \cdot f \text{ Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2 = \text{talált Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2 \text{ gr.}$

$a \cdot f \text{ Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2 \cdot 20 \text{ ill. } 40 \text{ ill. } 100 =$

= szirup %-os  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  tartalma.

Mérési eredményeimet az alábbi II. sz. táblázatban tüntettem fel.



# II.sz. Táblázat.

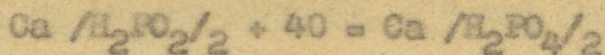
B e m e r t		Számított		T a b l a				Kölönbs. talált és szá- mított %	Kücsötte
1:10 híg. sz. ccm.	sz. gr.	0.1 n <chem>KMnO4</chem> ccm	0.1 n hypo- phosph. gr	0.1 n <chem>KMnO4</chem> ccm	0.1 n hypo- phosph. gr	0.1 n hypo- phosph. gr	%		
50	5.0	20.57	0.1750	20.50 20.65 20.70	0.1754	0.1754	0.508	0.008	
25	2.5	10.29	0.0875	10.40 10.40 10.40	0.0876	0.0876	0.504	0.004	
10	1.0	4.12	0.0350	4.20 4.20 4.20	0.03572	0.03572	0.572	0.072	



A számított 3.5 értéktől való eltérés itt is minimális, ami várható is, hiszen a meghatározás itt is Ca tartalomra keresztül történik. Mindkét meghatározás pontosan keresztülvihető gyakorlatilag, csak a szirupban lévő zavaró alkatrészeket kellett kiküszöbölni, ami elérhető volt a  $\text{Na}_2\text{S}$  alkalmazásával.

Hypophosphit meghatározás gravimetrikan.

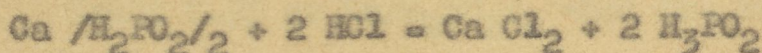
Most nézzük, hogy a calcium hypophosphit meghatározása hogy vihető végbe hypophosphiton keresztül. A calcium hypophosphit ugyanis állás közben oxidálódik, bár az oxidatio igen lassan megy végbe.



Igy ennél a meghatározásnál nem valószínű, hogy megkapjam az előbbi pontos értékeket, melyeket a mérésnél Ca-on keresztül kaptam.

Itt felhasználtam quantitativ mérésre egy gravimetrikus módszert éspeid a Gyógyszerkönyv által közölt reactióját a hypophosphitnek savanyu közegben  $\text{Hg Cl}_2$ -al





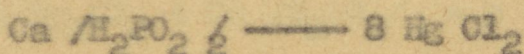
A conc. HCl a calcium hypophosphitból felszabadítja a hypophosphorossavat, amely a mercuri chloridot redukálja melegítés közben fém higannyá és önmaga oxydálódik o.phosphorsavvá.

Ezt a reactiót úgy irányíthatom, hogy a reductio csak mercurio chloridig menjen s ezt elérhetem, ha a mercurichloridot fölöslegben veszem. A közeg itt is savanyu.



A kivált mercurio chloridot szárva gravimetrikusan meghatározhatom.

A reactioegyenlet szerint 1 mol Ca  $\text{H}_2\text{PO}_2/2$  8 mol Hg Cl<sub>2</sub>-ot redukál, s 4 mol mercurio chlorid keletkezik.



$$\text{Számítások: Ca } \text{H}_2\text{PO}_2/2 : 8 \text{Hg Cl}_2 = 0.35 : X$$

$$170.1 \text{ gr} : 2172.2 = 0.35 : X$$

$$X = \frac{2172.2 \cdot 0.35}{170.1} = 4.470 \text{ gr}$$



Tehát  $0.35 \text{ gr Ca/H}_2\text{PO}_4/2$  -nak kb. megfelel  
 $5.0 \text{ gr Hg Cl}_2$

Itt is, mint az előbbi meghatározásoknál  
 az 1:10 hígítási szirupot használtam fel, ugyan-  
 csak 50, 25, 10 ccm-eket, kivéve a vizsgálatos.

A meghatározás menete:

Egy 200 ccm-es főzőpohárba bemértén fölös  
 $3.0 \text{ gr}$  mercurichloridot, melyet  $50 \text{ ccm}$  vízben for-  
 rón oldottam. Adtam hozzá  $10 \text{ ccm}$   $10\%$ -os  $\text{HCl}$ -at,  
 most pipettával cseppenként adtam hozzá a híg szir-  
 upoldatot, s a reactio elogyet  $1/2$  óra hosszágig  
 melegítettem aszbeszt fölött, kis gázlánggal. Fe-  
 hér mercurchlorid csapadék keletkezett, melyet e-  
 lőre lemerít perforált porcellán tégelyben /Gooch/  
 aszbesztalapon megsűrten, híg  $\text{HCl}$ -al, végül kevés  
 alkohollal mostam. A csapadékot  $105^\circ\text{C}$ -on szárított-  
 am és mértem.

Számítás:  $4 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{Ca /H}_2\text{PO}_4/2 = p : x$

$$x = \frac{\text{Ca /H}_2\text{PO}_4/2 \cdot p}{4 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2} = \text{talált Ca /H}_2\text{PO}_4/2\text{gr}$$

Mérési eredményemet az alábbi III.sz.táblázatban  
 foglaltam össze:



# III. sz. Táblázat.

M e m é r t	Számított		T a l á l t		Különbs. talált és szá- mitott % között
	szr. gr.	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> gr.	Ca hypo- phosph. gr.	Ca hypo- phosph. gr.	
1:10 híg. szr. con.				%	
50	5.0	1.9430	0.1750	1.8268 1.8260	3.290
25	2.5	0.9715	0.0875	0.9117 0.9113	3.284
10	1.0	0.3886	0.0350	0.3650 0.3647	3.286
					- 0.21
					- 0.22
					- 0.22





A calcium hypophosphit mérése a hypophosphiton keresztül gravimetrikusan keresztül vihető volt, azonban a számított 3.5 %-os értéknél kb. 0.21 %-al alacsonyabb. Ez várható is volt, hiszen a  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  oxidálódik phospháttá, tehát a 100 %-os értéket nem kaphattam meg. A Gyógyszerkönyv is előírja, hogy legalább 90 %-os legyen. Mégis fontos, hogy ezt a vizsgálatot is elvégezzük, mert ha csak Ca-on keresztül végezzük a meghatározást, úgy egy más Ca só hamisítása esetén, mérésünk alapján nem tudnánk eldönteni a valódi  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  tartalmat.

Tekintettel arra, hogy a hypophosphit tartalomon keresztül fontos a  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  érték meghatározása és ez gravimetrikusan lassan megy végbe, célszerűnek találtam a meghatározást titrimetrikusan megoldani.

#### Calcium hypophosphit meghatározása.

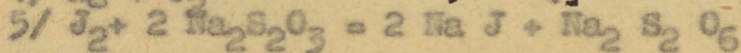
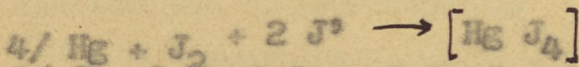
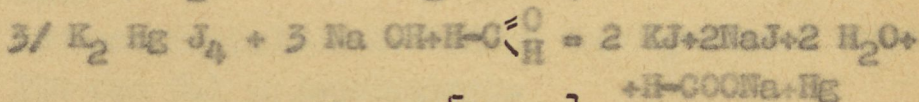
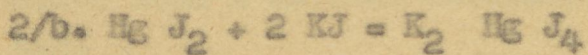
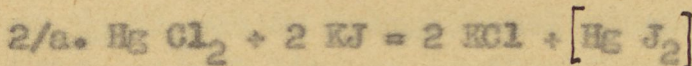
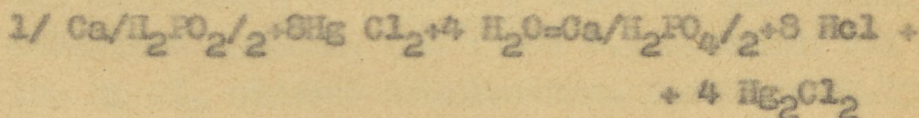
Láttuk, hogy a  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  sósavas közegben redukálja a  $\text{Hg Cl}_2$ -ot  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -dá. Ha a  $\text{Hg Cl}_2$  ismert mennyiségét adom a  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$ -hoz,



az equivalens részt redukálja  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -dá /1/. A csapadékos folyadékot szűröm és a szüredékben a fölös  $\text{Hg Cl}_2$ -ot megtitrálom pontosan E. Rupp szerint.

A mercurichloridot átalakítom KJ-al jodomercurát komplexké /2.a,b./ ezt  $\text{Na OH}$ -os lúgos közegben formaldehyddel redukálom fémhigannyá, mi közben a formaldehyd oxydálódik hangyasavas nátriumná /3/. A kivált fémhiganyt a leglévő jodid ionok mellett savanyu közegben fölös 0.1 n jóddal visszaalakítom jodomercurát komplexké /4/ és a jód feleslegét keményítő indikátor mellett titrálom vissza 0.1 n thyosulfáttal /5/.

Reakció egyenletek:





Számítások:

1 mol  $\text{Ca /H}_2\text{PO}_2\text{/}_2$  redukál 8 mol  $\text{Hg Cl}_2$ -ot 1./

1 atom Hg-nak megfelel 2 l.n. J oldat 4./

vagyis 8  $\text{Hg Cl}_2$ -nak megfelel 16 l.n. J. oldat

$\text{Ca /H}_2\text{PO}_2\text{/}_2 \longrightarrow 8 \text{ Hg Cl}_2 \longrightarrow 16 \text{ l.n. J oldat}$

$\frac{\text{Ca /H}_2\text{PO}_2\text{/}_2}{16}$	$\frac{\text{Hg Cl}_2}{2}$	1 l.n. J oldat
--	----------------------------	----------------

10.631	135.76	1 l.n. J oldat
1.0631	13.576	1 l. 0.1 n J oldat
0.10631	1.3576	100 ccm 0.1 n "
0.0010631	0.013576	1 ccm 0.1 n "

Eis mennyiségű  $\text{Ca /H}_2\text{PO}_2\text{/}_2$  aránylag sok mercuri chloridot redukál, ezért nem 0.1 n, hanem 0.1 molos  $\text{Hg Cl}_2$  oldatot készítettem. Lemértem 27.152 gr  $\text{Hg Cl}_2$ -ot és melegítéssel oldatba vittem, kihűlés után 1 literes mérőlombikba jelleg kiegészítettem.

100 ccm tartalmaz 2.7152 gr  $\text{Hg Cl}_2$ -ot, ami megfelel 200 ccm 0.1 n oldatnak.

A meghatározáshoz a következő oldatokat készítettem:



0.1 molos  $\text{Hg Cl}_2$

0.1 n.  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$

0.1 n.  $\text{K H /JO}_3/2$

35 %-os Formaldehid-oidat

4 n. /10 %/  $\text{Na OH}$

20 %-os ecetsav.

A meghatározás menete:

Egy 200 ccm-es főzőpohárba benérttem 25 ccm 1:10 hígítása szirupot, meglugosítottam 2 ccm 4 n  $\text{Na OH}$ -al, miután a  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  és az alkaloid bázisok <sup>leváltak,</sup> a csapadékos folyadékot egy 200 ccm-es mérőlombikba quantitative átszűrtem. A szűredéket 10 ccm 10 %-os  $\text{HCl}$ -val megsavanyítottam és hozzá adtam 100 ccm 0.1 molos mercurichlorid-oidatot. A mérőlombikot aszbeszt fölött 1/2 órahosszáig melegítettem. A reductio befejezése után lehűtöttem és 200 ccm-re kiegészítettem és megsűrtem. A szűredékből meghatározotam a főlös  $\text{Hg Cl}_2$ -ot. Kipipottáztam 40 ccm-t egy üveg dugós /200 ccm-es Erlenmayer lombikba, feloldottam kalotthidrogén-peroxygrádoztva 100 ccm csapadék / $\text{Hg}_2$



feloldódott  $/K_2 [Hg J_4] /$ . Ezután 20 ccm 4 n. NaOH-al meglugosítva a reakciós elegyhez adtam 3 ccm 35 %-os formaldehid oldatot, s p rszor jól össze-ráztam. 2 perc múlva 10 ccm ecetsavval megsavanyit-va a reakciós elegyet hozzáadtam 40 ccm  $KH /JO_3/$  oldatot.- Miután az előbb kivált fénzhigany felol-  
dódott  $/Hg J_4''/$ , az el nem használt jodot 0.1 n  $Na_2 S_2 O_3$ -al titráltam keményítő indikátor mel-  
lett.

A vizsgált  $Ca /H_2PO_2/2$  kiszámítása:

A lemért szirupban van 0.175 gr  $Ca /H_2PO_2/2$ , ehhez adok fölös 0.1 molos 100 ccm  $Hg Cl_2$  oldatot. A reductio után kiegészítem 200 ccm-re, kivéve belőle 40 ccm-et az el nem használt  $Hg Cl_2$ -ot mérem a fenti módszer szerint. A kivált higanyhoz 40 ccm 0.1 n  $KH /JO_3/2$  olda-  
tot adok.

Ha vakpróbáról van szó, tehát hypophos-  
phit nem volna jelen, úgy az egész 40 ccm  $KH /JO_3/2$  oldat a higany komplexké alakítására fogyna el.

Mivel  $Ca /H_2PO_2/2$  van, redukálja a



Hg Cl<sub>2</sub>-ot, a KH /JO<sub>3</sub>/<sub>2</sub> el nem használt mennyiségét 0.1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-al mértem, s az elfogyott ccm-ek számát öttel és a Ca /H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/<sub>2</sub> faktorával szorozva adja közvetlenül a Ca /H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/<sub>2</sub> tartalmat.

0.0010631 gr Ca/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/<sub>2</sub> → 0.013576 gr Hg Cl<sub>2</sub> →  
→ 1 ccm 0.1 n KH /JO<sub>3</sub>/<sub>2</sub> → 1 ccm 0.1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
elfogyott 0.1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ccm x 5 x f. Ca/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/<sub>2</sub> =  
talált Ca /H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/<sub>2</sub> gr.

Mérési eredményeimet a IV. sz. táblázatban foglaltam össze:



IV. sz. Táblázat.

Bemért	számított		T a l á l t		Különbs. talált és szá- mitott % között		
	1:10 híg. syr. ccm.	0.1 n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ccm.	Ca hypo- phosph. gr.	0.1 n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ccm.		Ca hypo- phosph. gr.	%
25	2.5	32.312	0.0875	77.35 77.30 77.32	0.0822	3.288	-0.212
20	2.0	55.850	0.0700	61.80 61.90 61.85	0.06574	3.287	-0.213
15	1.5	49.387	0.0525	46.50 46.30 46.40	0.04930	3.287	-0.213
10	1.0	32.925	0.0350	30.95 30.92 30.95	0.03287	3.287	-0.213



A titrimetrikus eredmények az előbbi gravimetrikus méréseket igazolják. A számított 3.5 %  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 /$ -től az eltérés -0.213 % a Gyógyszerkönyv által megkívánt 90 %  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  fölött áll.

Összefoglalva a  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  tartalmi meghatározását azt látjuk, hogy a Ca-on keresztül hasonló eredményeket kapunk éppen úgy, mint hypophosphiton keresztül, de a két meghatározás között kb. 0.2 % differencia van. Összehasonlításképpen összefoglaltam a négy mérési eredményt az V.sz. táblázatban.



Mérték 1:10	Számított Ca hypo- phosph. gr.	Neutralizá- ciós mód- szarral talált Ca hypophos- phát gr.	Hydrometrikus módszarral talált Calcium hypophosphit grammokban	Gravimetri- kus módszarral talált	Új mód- szarral talált
50	5.0	0.175	0.1754	0.1645	-
25	2.5	0.0875	0.0876	0.0821	0.0822
10	1.0	0.0350	0.03572	0.03286	0.03287



## Összefoglalás

A szirup előállítása és vizsgálata volt a dolgozatot célja.

Az előállításnál előbb a nehezebben oldódó alkatrészeket visszük oldatba teljesen melegítéssel, majd a cukrot adjuk hozzá, s pár perces forralással derítjük. A többi alkatrészt a ferrolactát kivételével a hűlő sziruphoz adva oldjuk. Ez az u.n. Syr.hypophosphoros.comp. sine ferro tetszőleges ideig, akár sötét helyen is raktározható. A ferro lactát előírt mennyiségét a gyógyszerár forgalmától függő, gyorsan elfogyó kis mennyiséghez utólag adjuk. 150 gr-os szintelen gyógyszeres üvegekben, szinig töltve, világosságon tartjuk.

Minőségi vizsgálatánál alkatrészenként végeztünk vizsgálatokat s kibővítetten a Gyógyszerkönyv quantitativ vizsgálatait.

Tartalmi meghatározásánál a  $\text{Ca} / \text{H}_2\text{PO}_2 / 2$  tartalomra fektettem a főszlyt. Alkalmaztam két



titrimetrikus eljárást Ca-on keresztül. Egy gravimetrikus eljárást hypophosphiton keresztül, s kidolgoztam egy titrimetrikus módszert.

Lényege savanyu közegben fölös ismert  $\text{Hg Cl}_2$  reagál a  $\text{Ca /H}_2\text{PO}_2/2$  -al. Egyrészét redukálja, a fölös  $\text{Hg Cl}_2$ -ot E.Rupp szerint jodometrikusan mértem vissza.

A titrimetrikus módszer a gravimetrikus módszerrel azonos értékeket adott, csak a Ca-on keresztüli meghatározáshoz viszonyítva van kb. 6 %-al kisebb érték, ami a  $\text{Ca /H}_2\text{PO}_2/2$  oxydatioja miatt áll fenn.

oo8oo



Munkám befejezésekor hálás szívvel mondok köszönetet Dr. D á v i d L a j o s e. c. r. k. tanár Urnak, a szegedi Gyógyszerészeti Intézet és Egyetemi Gyógyszertár igazgatójának, aki szakszerű és értékes tanácsaival mindig segítségemre volt.

Köszönetemet fejezem ki Dr. N o v á k I s t -  
v á n egyetemi főorvos Urnak, azért a  
szíves és jóakaratu érdeklődéséért, amely-  
lyel munkámat kísérte és utbaigazításaival  
irányította.-

xx  
x

I R O D A L O M

\*\*\*\*\*

- Dr. Dévid Lajos: Gyógyszerészet I.  
Dr. Frits: Gyógyszerhatástan, 1938.  
P. Slawik: Chem. Ztg. 1912.  
G. Gutzeit: Helv. Chim. Acta. 1929.  
F. P. Treadwell: Anal. Chem. 1907.  
Beckurts: Die Methoden der Massanalyse.  
Luckow: Z. f. anal. Chem. 1887.  
Zivy: Bull. Soc. Chim. 1926.  
Treadwell: Kurztes Lehrbuch der anal. Chem.  
Ronijn: Pharm. Weekblad 1911.  
Volhard B. Schmidt: Chem. Ztg. 1911.  
Wolff: Ann. der Chem. und Pharm.  
W. Hampe: Chem. Ztg. 1893.  
Volhard: Ann. der Chem. und Pharm.  
E. Rupp: Arch. der Pharm. 1905  
Magyar Gyógyszerkönyv III.  
Magyar Gyógyszerkönyv IV.

